

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-155264

⑥Int.Cl.
G 01 N 33/38識別記号 庁内整理番号
7055-2G

③公開 平成1年(1989)6月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

④発明の名称 構造用セラミックスの耐酸性試験方法

②特 願 昭62-313773
②出 願 昭62(1987)12月11日

⑦発明者 中村 信博 兵庫県姫路市広畠区富士町1番地 新日本製鐵株式會社広畠製鐵所内

⑦発明者 平 初 雄 兵庫県姫路市広畠区富士町1番地 新日本製鐵株式會社広畠製鐵所内

⑦出願人 新日本製鐵株式會社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑦代理人 弁理士 大関 和夫

明細書

の耐酸性を評価する試験方法である。

(従来の技術)

従来の耐酸性試験方法を第1表に示す。

第1表 耐酸性試験方法

測定方法	Seger 及び Cromer の方法 (ドイツ協定試験法)	化学工業用耐酸磁器の試験方法 (JIS)
試料形状	粉末 (600 - 1000 μ m)	粉末 (250 - 500 μ m)
試験方法	塊結体を 600-1000 μ m まで粉砕した試料 100g を白金ルツボに入れ、25% 硝酸 10% 硫酸及び水 65% で煮沸する。硫酸の蒸気が激しくなるまで煮沸を行わない冷却後、水、10% 硝酸を加え、更に煮沸する。残渣を通過と、水洗して乾燥重量をもとめる。	塊結体を 250-500 μ m まで粉砕した試料 10g を塩酸、硝酸及び硫酸の各 10% 濃度の等量混液 100mL ととともに 300mL の三角フラスコに入れ、90±1℃ の水浴中で 5 時間加熱する。残渣を温水で洗浄し、更に 95% エタノールで洗浄し、乾燥重量をもとめる。
評価法	重量減少から耐酸性を評価する。 (計算方法) 重量減少率 (%) = (H1 - H2) × 100 / H1 H1: 処理前の試料重量 (g) H2: 処理後の試料重量 (g)	上記、従来の試験方法によれば、試料形状が粉末であり、その組成の化学的耐食性の判断ができる

1. 発明の名称

構造用セラミックスの耐酸性試験方法

2. 特許請求の範囲

構造用セラミックスの耐酸性を試験するに際して、セラミックスに圧痕を導入しておき、その試料を調査対象となる腐食溶液中に浸漬し、圧痕の広がり及びサブクリティカルクラックグロースによる破壊の状況からセラミックスの耐酸性を評価することを特徴とする構造用セラミックスの耐酸性試験方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は酸腐食雰囲気中で、機械的衝撃を受けるセラミックス部材の耐食性を評価する試験方法に関するものである。更に詳しく述べれば、例えば鉄鋼業で横型連続式の酸洗槽用スキッドキャップ (実開昭61-103468 号公報) や酸洗ダムロール (実開昭53-133815 号公報) として使用するセラミックスを選定する際に、構造用セラミックス

るものである。

(発明が解決しようとする問題点)

しかるに、特にファインセラミックスを応力腐食雰囲気下で構造部材として使用する際必要となる荷重や衝撃力等外力による微細クラックの発生と、それを起点とした応力腐食の進行が起こるが、上記従来の試験方法では、この種の試験に何ら供しないものである。

そこで本発明は、構造用セラミックスの応力腐食を評価し得る耐酸性試験方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

この発明の試験方法は、構造部材として使用するセラミック焼結体にヴィッカース等の圧痕を入れてクラック先端に残留引張応力を残してから耐酸性試験を行なうものであり、この方法によれば腐食成分のクラック先端への拡散により、サブクリティカルクラックグロースが起こりセラミックスの耐酸性評価が短時間で可能になるものである。

以下、本発明について詳述する。

先づ最初にセラミックス試験片（例えば $25 \times 25 \times 5$ mm）の表面粗度を測定（ $R_z \cdots 10$ 点平均粗さ）することが望ましい。これは試験後表面粗度を測定することにより、試験前後の表面粗度の差から試料表面の侵食状況の評価が可能となるためである。

更に、試料の表面（一面）をヴィッカース硬度が測定できる様に研磨（例えば#1200）することが望ましい。

これは、試験前後のヴィッカース硬度の測定により試験前後の硬度差から試料の変質層生成の有無の判定が可能となるためである。

次に試料表面にヴィッカース（例えば10 kg荷重）で圧痕とクラックを導入するものである。この際併せて硬度を測定する。

この際の荷重については、1 kgではクラックの観察が困難であり、又20 kgでは試料の破壊が著しいので10 kg前後が好適である。

引き続き、試料の圧痕とクラックを顕微鏡で写真撮影する。

次いで試料を乾燥（例えば $120^\circ\text{C} \times 12$ 時間）後、表面積及び重量測定を行なうことが望ましい。

その後試料は、例えば第1図に示した装置で耐酸性試験のための酸腐食を行なうものである。

第1図に示した装置について説明すれば、1はオイルバスで、その中にはオイル2が入っている。このオイルバス1は温度調節器3及びヒーター3'が付いていて、オイル2の温度がコントロールできる様になっている。4はオイルバス内に設置したテフロン製容器で、この中には例えば HCl 溶液5が入っており、この中でモーター6により回転させられるテフロン製試料置台7上に上記調整した試料8を所要数載せる。

この試料8の腐食液5中の回転（15 rpm程度）により、試料表面と腐食液の境界層が薄くなり、一定温度のもので腐食の促進が効果的に行なえるものである。尚、図中9は温度計を示している。

試験片は一定時間毎（例えば24時間）に取り出し、超音波洗浄器等により洗浄後、乾燥（例え

ば $120^\circ\text{C} \times 12$ 時間）し、外観の観察、重量測定、並びにヴィッカース圧痕周辺の顕微鏡観察に引き続き表面粗度測定（ R_z ）及びヴィッカース硬度の測定を行って試験を完了する。

次に評価の内容を説明する。

① ヴィッカース圧痕部の顕微鏡観察による圧痕周辺の腐食形態により組織破壊のパターンを分類し、第2表の如く耐食性を評価する。

第 2 表
組織破壊パターン

状況	圧痕部周辺の腐食形態	評価	
変化なし (1)	第2図参照	応力腐食による溶損、剥離とも認められない。	◎
圧痕部のクラック幅の広がり (2)	第3図参照	一溶損タイプ—応力腐食により、圧痕部やクラックから溶損している。	△ △ ×
伴う破壊 (3)	第4図参照	一剥離タイプ—応力腐食により、ラチラルクラックが進展し、剥離が発生している。	×

その他必要により総合的な耐酸性評価として次の試験を実施する。

② 重量変化…試験前後の単位表面積当たりの重量減少測定。

$$\text{重量減少 (g/cm)} = \frac{M_1 - M_2}{A}$$

M 1 : 試験前の試料重量 (g)

M 2 : 試験後の試料重量 (g)

A : 試料の表面積 (cm)

③ 試験前後の表面粗度 (R_{z_2} : 10点平均粗さ μm) を測定し、その差から下記評価基準で、試料表面の侵食状況を評価する。

—試料表面の侵食状況評価基準—

$R_{z_2} - R_{z_1} \leq 2.0 \mu m$ ………………粗度変化特になし

$2.0 \mu m < R_{z_2} - R_{z_1} \leq 5.0 \mu m$ ………………肌荒れ

$5.0 \mu m < R_{z_2} - R_{z_1}$ ………………肌荒れ大

但し R_{z_2} ……試験後試料の R_{z_2} (μm)

R_{z_1} ……試験前試料の R_{z_1} (μm)

④ 試験前後のヴィッカース硬度を測定し、その差を求める。差がでた場合、その試料は酸によ

り侵食を受けて組織が劣化し、変質層ができたことと見做すことができ、変質層生成の有無がわかる。

(実施例)

代表的試験例として酸洗ライン操業条件を考慮して、 $HCl 15\%$ 水溶液中、 $90^\circ C$ で300時間浸漬して、本試験と共にその他の試験を行ない総合的な耐酸性評価を行った。結果を第3表に示す。

第3表 耐酸性試験結果

試料名	ZrO ₂ -TiO ₂		Al ₂ O ₃		SiC			ZrO ₂ -SiC	
メーカー名	A	B	A	B	A	B	C	A	
外観観察	特に変化なし	同左	特に変化なし	特に変化なし	特に変化なし	同左	同左	圧痕部からの剥離発生	
腐食減少($\times 10^{-2} \text{mm}$)	2	5	53	184	2	72	20	測定不能	
表面粗度	試験前(R_{a1})	4.1	5.9	5.5	9.3	4.3	19.5	3.5	4.8
	試験後(R_{a2})	4.0	6.9	8.9	9.5	5.3	20.5	3.5	46.5
	$R_{a2} - R_{a1}$	0.1	1.0	3.4	0.2	1.0	1.0	0	41.7
状況	変化なし	変化なし	観察され	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	観察され	
試験前	1300	1300	1400	1200	2200	1300	2300	1700	
試験後	1300	1300	1400	900	600	800	2300	測定不能	
硬度	差	0	0	0	300	1500	500	0	
kg/mm ²	実測値の有無	無	無	無	有	有	無	—	
本発明 試験法	ヴィッカース圧痕周辺 の腐食形態	変化なし	変化なし	圧痕部の拡大	同左	クラックの進展 に伴う剥離	同左	同左	圧痕部を起点として剥離大
評価	○	○	△～×	△～×	×	×	×	×	
耐 食 性 評 価	重層減少、表面粗度、ヴィッカース硬度とも殆んど変化なく耐食性に優れる。	表面粗度の生成は認められないが、観察され難い。圧痕部の拡大が認められ、圧痕部周辺に大きなクラックが観察され、耐食性に劣る。	観察され認められないが、表面粗度の生成、圧痕部の拡大が認められ、表面粗度が大きく耐食性に劣る。	重層減少は殆んど認められないが、観察され認められないが、表面粗度の生成、クラックの進展に伴う剥離が観察され、耐食性に劣る。	観察され認められないが、表面粗度の生成、クラックの進展に伴う剥離が観察され、耐食性に劣る。	観察され認められないが、表面粗度の生成、クラックの進展に伴う剥離が観察され、耐食性に劣る。	200時間の培養で圧痕部を起点として剥離が大規模に発生し、耐食性に欠ける。		
総合評価	○	△～×	△～×	△～×	×	×	×	xxx	
メーカー間差異	メーカー間差異は殆んど認められない。	△～×	△～×	△～×	△～×	△～×	△～×	—	

総合評価(第2回と同じ)
 ○～△：耐食性良好
 △～×：耐食性中程度の耐用可
 ×～△：耐食性低度の耐用不可
 ××，xxx～：耐食性不良

(発明の効果)

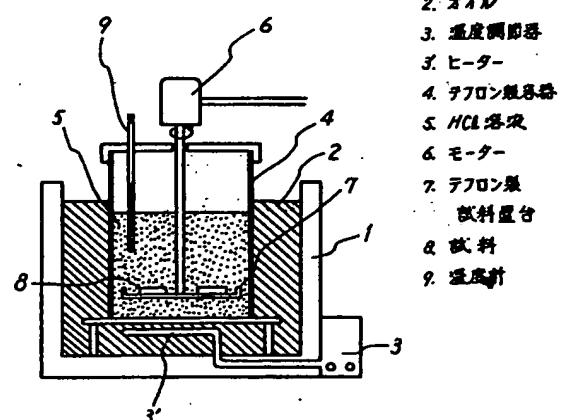
このように本発明の評価試験方法で、各種腐食雰囲気下での構造用セラミックスの耐酸性評価が精度良くできるようになり材質開発のスピードアップが図れる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本試験に用いる装置の説明図、第2図～第4図は、試験後のヴィッカース圧痕部の顕微鏡観察による圧痕周辺の腐食形態を示す説明図である。

1：オイルバス、2：オイル、3：温度調節器、
 3'：ヒーター、4：テフロン製容器、5：HCl溶液、
 6：モーター、7：テフロン製試料置台、8：試料、
 9：温度計。

第1図

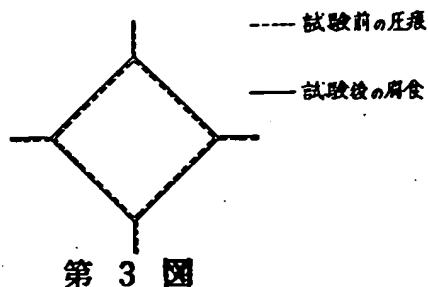


特許出願人 新日本製鐵株式会社

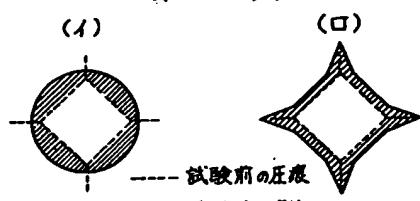
代理人 大間和夫



第2図



第3図



第4図

